

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

22.04.1998    Bulletin 1998/17

(51) Int Cl.<sup>6</sup>:

C08F 255/00, C08F 291/00,  
C08K 5/00, C08K 5/3435

(21) Numéro de dépôt:

97402332.7

(22) Date de dépôt:

03.10.1997

|   |  |
|---|--|
| <div>(84) Etats contractants désignés:</div> <div>AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC<br/>NL PT SE</div> | <div>(72) Inventeur: Robert, Patrice M.</div> <div>27170 Beaumont Le Roger (FR)</div>  |
| <div>(30) Priorité: 16.10.1996    FR 9612624</div>  | <div>(74) Mandataire: Neel, Henry et al</div> <div>Elf Atochem S.A.,<br/>Dept. Propriété Industrielle,<br/>La Défense 10,<br/>Cedex 42<br/>92091 Paris La Défense (FR)</div> |
| <div>(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.</div> <div>92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)</div>                         |  |

(54)

Polymères greffés à viscosité contrôlée

(57)

La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères thermoplastiques greffés dans lequel on greffe au moins un polymère thermoplastique (A) par un monomère fonctionnel en présence d'une substance qui inhibe ou réduit la réticulation ou la dépolymérisation de (A).

Cette substance peut être un radical nitroxyde stable.

Les polymères greffés sont utiles comme compatibilisants dans les mélanges de polymères et comme liants de coextrusion. L'invention concerne aussi des structures multicouches comprenant ces liants.

## Description

La présente invention concerne des polymères greffés à viscosité contrôlée et plus particulièrement ceux greffés par des monomères fonctionnels tels que par exemple l'anhydride maléique. Ils sont utiles comme compatibilisants dans des mélanges de polymères ou comme liants de coextrusion.

L'invention concerne aussi ces alliages et les multicouches comprenant ces liants de coextrusion.

L'invention concerne aussi un procédé pour préparer ces polymères greffés.

Le greffage radicalaire de monomères fonctionnels sur les polyoléfines se fait soit à l'état fondu, soit en solution en utilisant des initiateurs de radicaux comme les peroxydes, soit à l'état solide par irradiation. Sous l'action des radicaux, des réactions secondaires se produisent en même temps que la réaction de greffage. Elles conduisent à une augmentation de la masse moléculaire dans le cas où le polymère à greffer est du polyéthylène, ou à sa diminution dans la cas où c'est du polypropylène. Si la quantité de radicaux nécessaire à la réaction de greffage est importante, l'évolution de la masse moléculaire de la polyoléfine conduit à une modification importante de sa viscosité à l'état fondu. Ces phénomènes réduisent la quantité de fonctions réactives incorporables sur la polyoléfine par greffage radicalaire de monomères fonctionnels.

La demanderesse a découvert l'intérêt de l'utilisation de radicaux libres stables lors du greffage de polyoléfines par un monomère fonctionnel. Elle permet de limiter les réactions de fragmentation dans le cas du polypropylène et les réactions de réticulation dans le cas du polyéthylène. Dans les deux cas, cela conduit à une amélioration de la mise en oeuvre, par exemple par extrusion, des produits greffés.

Pour un même taux de greffage, le PP (polypropylène) greffé en présence de radicaux stable est plus visqueux, il a donc une meilleure tenue à l'état fondu et sa granulation est facilitée.

Le polyéthylène greffé en présence de radicaux stable est moins visqueux. lors de son extrusion, la pression en tête d'extrudeuse est diminuée, sa mise en oeuvre est facilitée, même pour des taux de greffage élevés.

L'art antérieur US 5 344 888 a décrit le greffage des polypropylènes homo et copolymères par l'anhydride maléique en présence d'initiateurs peroxydes et d'un coagent pouvant être par exemple le maléate de diallyle, le succinate de diallyle ou le cyanurate de triallyle. Ce ne sont pas des radicaux libres stables ni des générateurs de tels radicaux. Les exemples montrent qu'on peut obtenir du polypropylène contenant jusqu'à 2 % en poids ou plus d'anhydride maléique greffé.

Cependant, ce procédé bien qu'il permette de greffer d'importantes quantités d'anhydride maléique ne permet pas d'éviter la dégradation de la viscosité.

L'art antérieur EP 726 289 décrit des généralités sur la stabilisation des polymères par des radicaux libres stables par exemple pendant leur greffage. Les exemples montrent le greffage de copolymère dibloc styrène butadiène par l'acide mercaptopropionique ou l'acide méthacrylique.

Le greffage en l'absence de radicaux libres stables conduit à un polymère contenant 2,8 % de greffons mais qui est réticulé par rapport au polymère de départ tandis que le greffage en présence de radicaux libres stables évite la réticulation du polymère de départ mais le taux de greffons baisse à 2,4 %.

Cet art antérieur montre soit la protection des polymères styréniques ou du PMMA par des radicaux stables (TEMPO) pour éviter leur dépolymérisation pendant leur fusion, soit le greffage d'acides sur des copolymères blocs styréniques. Les quantités de TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-pyréridiniloxy) sont de 10 millimoles par kg de polymère sur lequel on greffe (soit 0,15 %). La description cite une fourchette de 0,05 à 0,5 % de radicaux stables par rapport au poids du polymère à greffer et du greffon. Ces quantités correspondent à une fourchette de 3,5 à 33 millimoles de TEMPO par kg de l'ensemble polymère à greffer et du greffon.

Il n'est pas exemplifié le greffage des polyéthylènes et des polypropylènes par des monomères fonctionnels et en particulier les anhydrides d'acides carboxyliques insaturés.

Le but de la présente invention est de trouver un compromis entre la modification de la viscosité pendant le greffage du monomère fonctionnel et la quantité de greffons. Par exemple, dans le cas du polypropylène, on a découvert qu'on pouvait greffer d'importantes quantités de monomère fonctionnel en conservant une viscosité acceptable pour récupérer et granuler le polypropylène ainsi greffé et surtout pouvoir l'utiliser ultérieurement.

La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères thermoplastiques greffés dans lequel on greffe au moins un polymère thermoplastique (A) par un monomère fonctionnel en présence d'une substance qui inhibe ou réduit la réticulation ou la dépolymérisation de (A).

Plusieurs de ces polymères greffés sont nouveaux en eux-mêmes, l'invention concerne aussi ces produits.

L'invention concerne aussi des mélanges de polymères comprenant les produits obtenus par le procédé de l'invention. L'invention concerne aussi des liants de coextrusion comprenant les polymères greffés obtenus par le procédé de l'invention. Elle concerne aussi les structures multicouches comprenant les liants précédents.

Le polymère (A) peut être par exemple un polyéthylène homo ou copolymère, un polypropylène homo ou copolymère, un polybutène homo ou copolymère ou encore un polystyrène homo ou copolymère.

S'agissant des copolymères de l'éthylène, à titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

Des exemples d'alpha-oléfines ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1—eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1—octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- les époxydes insaturés.

Des exemples d'époxydes insaturés sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocisbicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.
- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs anhydrides.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophtalique.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- (A) peut comprendre plusieurs comonomères.

Selon une forme particulière de l'invention le polymère (A), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène. La densité de (A) peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polymères (A) on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal.
- Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%
- les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions de (méth)acrylate étant comme les copolymères ci-dessus, la quantité d'anhydride maléique étant jusqu'à 10% et de préférence 0,2 à 6% en poids.
- les copolymères éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères.

res, les proportions étant les mêmes que dans le copolymère précédent.

(A) peut être aussi polypropylène homo- ou copolymère. A titre de comonomères, on peut citer :

- 5 - les alpha oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples de telles alpha-oléfinés sont les mêmes que celles citées plus haut sauf à remplacer le propylène par l'éthylène dans la liste
- les diènes

(A) peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

10 A titre d'exemple de polymère (A) on peut citer

- le polypropylène
- les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR.

15 Selon une forme particulière de l'invention, le polymère (A), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

(A) peut être aussi le poly (1-butène) ou les copolymères du 1-butène avec l'éthylène ou une autre alpha oléfine ayant de 3 à 10 carbones, sauf le propylène déjà cité ci-dessus.

20 (A) peut être aussi le polystyrène ou les copolymères du styrène. Parmi les copolymères, on peut citer à titre d'exemple les diènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone.

Le polymère thermoplastique (A) est greffé par un monomère fonctionnel. A titre d'exemples de fonctions greffées on peut citer les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes.

25 Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés.

30 Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthyl-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2, 3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique.

35 Des exemples d'autres monomères de greffage comprennent des esters alkylés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou des dérivés esters glycidyliques des acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate de butyle, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, maléate de mono-éthyle, maléate de diéthyle, fumarate de monométhyle, fumarate de diméthyle, itaconate de monométhyle, et itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que acrylamide, méthacrylamide, monoamide maléique, diamide maléique, N—monoéthylamide maléique, N,N-diéthylamide maléique, N—monobutylamide maléique, N,N-dibutylamide maléique, monoamide fumarique, diamide fumarique, N-monoéthylamide fumarique, N,N-diéthylamide fumarique, N-monobutylamide fumarique et N,N-dibutylamide fumarique ; des dérivés imides des acides carboxyliques insaturés tels que maléimide, N-butylmaléimide et N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de sodium, méthacrylate de sodium, acrylate de potassium, et méthacrylate de potassium. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

45 Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère fonctionnel sur le polymère thermoplastique (A).

Par exemple, ceci peut être réalisé en chauffant le polymère (A) à température élevée, environ 150° à environ 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans générateurs de radicaux libres qu'on appelle aussi 50 initiateurs. Des solvants appropriés qui peuvent être utilisés dans cette réaction sont le benzène, toluène, xylène, chlorobenzène, cumène, etc. Des initiateurs de radicaux appropriés qui peuvent être utilisés sont des peroxydes organiques tels que par exemple le t-butyl-hydroperoxyde, cumène—hydroperoxyde, di-iso-propyl-benzène-hydroperoxyde, di-t-butyl-peroxyde, t-butyl-cumyl-peroxyde, (dicumyl-peroxyde, 1,3-bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzène, acétyl-peroxyde, benzoyl-peroxyde, iso-butyryl-peroxyde, bis-3,5,5-triméthyl-hexanoyl-peroxyde, et méthyl-éthyl-cé- 55 tone-peroxyde.

D'autres initiateurs peuvent être utilisés, tels que les composés azo. On peut citer par exemple le :

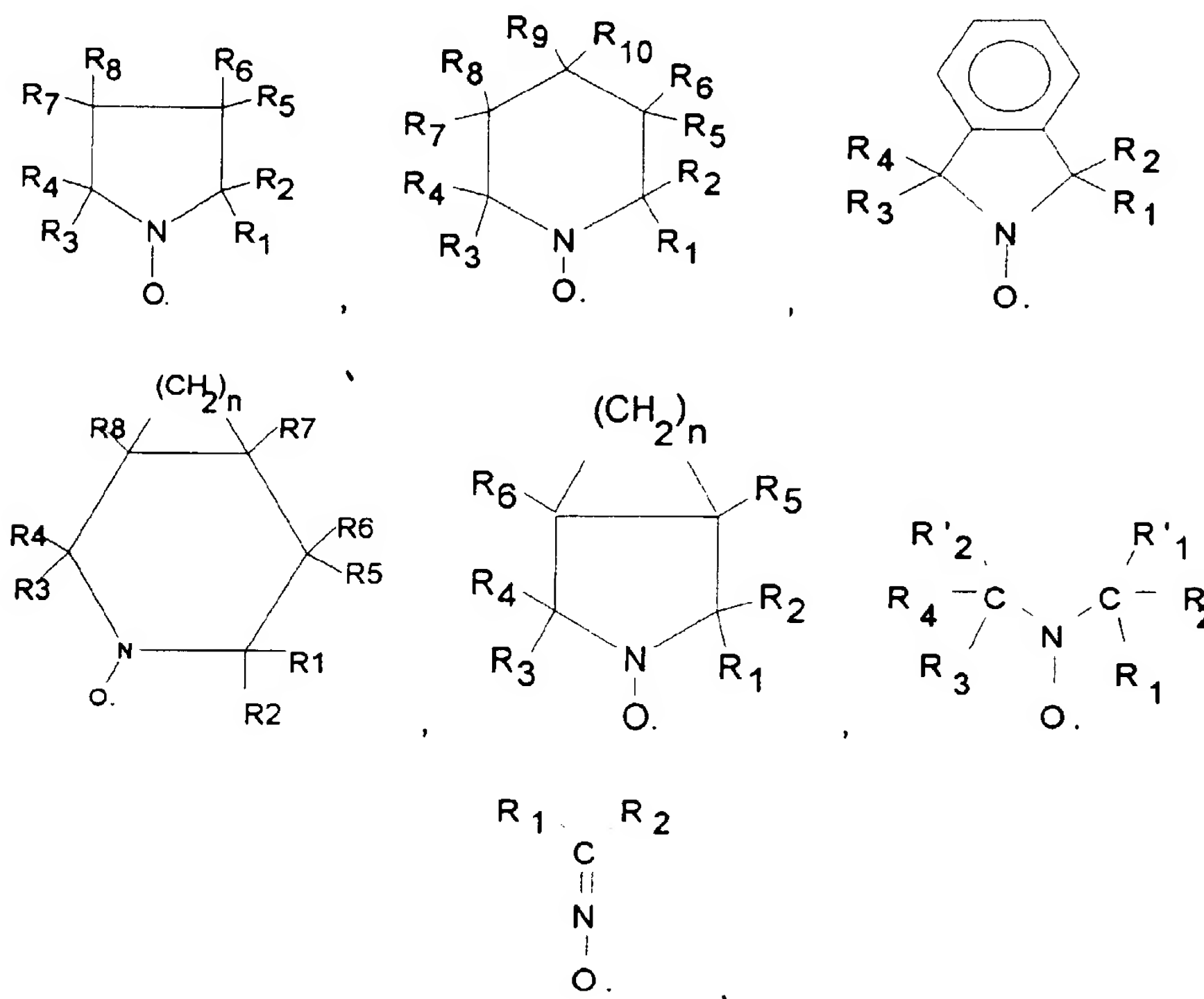
2,2'-azobis (-2,4 diméthylvaleronitrile)

le 2,2'-azo (2-méthyl-propane)(2,4 diméthyl-4-methoxyvaleronitrile),  
 le 2,2' -azobis (isobutyronitrile),  
 le 2,2' -azo (2-méthylpropane)(2,4-diméthylvaleronitrile),  
 le 2,2' -azo (2-méthylpropane)(2-méthylpropionitrile),  
 le 2,2' -azo (2-méthylpropane)(2-méthylbutyronitrile),  
 le 2,1-azo (2-méthylpropane)(1-cyanocyclohexane),  
 le 2,1-azo (2-méthylbutane)(1-cyanocyclohexane).

A titre d'exemple de substance qui inhibe ou réduit la réticulation ou la dépolymérisation du polymère thermoplastique (A), on peut citer les radicaux libres stables.

Il ne faut pas confondre ces radicaux libres stables avec les radicaux précédents (issus des peroxydes ou des azo) dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes).

A titre d'illustration de radicaux libres stables utilisables selon la présente invention, on peut citer les radicaux nitroxydes stables, qui comprennent le groupement  $=N-O^{\bullet}$ . Selon la présente invention, le radical nitroxyde stable peut être choisi parmi les composés représentés par les formules suivantes :



dans lesquelles R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10 tel qu'un radical alkyle, cycloalkyle ou phényle, ou un groupement ester-COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphate -P(O)(OR)<sub>2</sub> dans lesquelles R est un radical aliphatique saturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 3 ; et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, identiques ou différents, peuvent avoir la même signification que R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 ou bien représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle -OH ou un groupement acide tel que -COOH, -P(O)(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

A titre d'illustration de tels nitroxydes on peut citer :

- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
- le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
- le N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,



- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 5 - le N-(-1-phényl-2-méthylpropyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde On utilisera de préférence le TEMPO.

La quantité de monomère fonctionnel qu'on introduit dans le procédé peut être comprise entre 0,05 et 15 % en poids du polymère (A) et de préférence 0,5 à 10 % . La quantité d'initiateur radicalaire éventuel peut être comprise entre 0,3 et 100 millimole par kg de polymère (A) et de préférence 2 à 25.

10 La quantité de radical libre stable peut être comprise entre 0,05 et 200 millimole par kg de polymère (A) avantageusement de 0,1 à 10 et de préférence de 0,3 à 5.

On opère de préférence en extrudeuse sans solvant, l'initiateur radicalaire et le monomère fonctionnel sont dispersés sur une poudre du polymère (A) puis introduits dans la première zone de l'extrudeuse à l'aide par exemple d'une trémie puis ils se mélangent avec le polymère (A) qu'on doit greffer.

15 Certains des produits obtenus sont nouveaux, en particulier des polypropylènes et des polyéthylènes greffés qu'on va décrire ci-dessous.

La présente invention concerne aussi des polypropylènes greffés ayant un MFi compris entre 5 et 100 (mesuré à 190° C/325 g) et contenant en poids 0,5 à 3 % de monomère fonctionnel, de préférence de l'anhydride maléique.

Le terme polypropylène doit être pris au sens expliqué plus haut dans la définition de (A).

20 La présente invention concerne aussi des polyéthylènes greffés ayant un MFi compris entre 0,1 et 100, avantageusement entre 0,1 et 30, (mesuré à 190° C/2,16 kg) et contenant en poids 0,5 à 3 % de monomère fonctionnel, de préférence de l'anhydride maléique. Le terme polyéthylène doit être pris au sens expliqué plus haut dans la définition de (A). De préférence, le polyéthylène est polyéthylène haute densité, c'est-à-dire une masse volumique en général supérieure à 0,940.

25 Les produits obtenus par le procédé de l'invention peuvent éventuellement être dilués dans des polymères pouvant être choisis parmi les polymères thermoplastiques (A).

Les produits de l'invention peuvent en outre contenir les additifs habituels tels que des antioxydants, des absorbeurs d'U.V., des agents antistatiques, des pigments, des colorants, des charges etc...

Ces produits sont utiles comme liants de coextrusion.

30 La présente invention concerne aussi une structure multicouche comprenant une couche comprenant le liant de coextrusion défini ci-dessus, et directement attachée à celle-ci une couche (E) de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVOH) ou d'une résine polyester, ou bien une couche métallique.

L'invention concerne aussi une structure comprenant la structure précédente et directement attachée à celle-ci, du côté du liant, soit une couche (F) de polyoléfine, soit une couche d'une résine choisie parmi les résines de la couche (E) soit encore une couche métallique.

Ces structures sont utiles pour fabriquer des emballages souples ou rigides tels que des sachets, des bouteilles pour des produits alimentaires. On peut fabriquer ces emballages par coextrusion, laminage, coextrusion soufflage.

La structure multicouche de la présente invention est constituée par la couche comprenant le liant précédent, et par une couche (E) de résine polaire oxygénée ou azotée, ou une couche métallique.

40 Des exemples de résines polaires préférées dans la couche autre que le liant sont les résines de polyamide, un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, et les polyesters.

Plus spécifiquement, elles comprennent des polyamides synthétiques à longue chaîne ayant des motifs structuraux du groupe amide dans la chaîne principale, tels que le PA-6, PA-6,6, PA-6,10, PA-11 et le PA-12 ; un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un degré de saponification d'environ 90 à 100% en moles, obtenu en saponifiant un copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en éthylène d'environ 15 à environ 60% en moles ; des polyesters tels que le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le polyéthylène naphhténate et des mélanges de ces résines.

La couche métallique peut être par exemple une feuille, une pellicule ou une feuille d'un métal tel que l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et le nickel, ou un alliage contenant au moins un de ces métaux comme constituant principal. L'épaisseur de la pellicule ou de la feuille peut être convenablement choisie et elle est par exemple d'environ 0,01 à environ 0,2 mm. Il est de pratique courante de dégraisser la surface de la couche métallique avant de laminier sur elle le liant de l'invention. La couche de résine polaire oxygénée ou azotée (E) peut contenir également des additifs connus en quantité classique.

55 L'invention concerne aussi une structure comprenant respectivement une couche (F) de polyoléfine une couche du liant de l'invention et soit une couche (E) de résine polaire azotée ou oxygénée soit une couche métallique.

## **Exemples**

Produits utilisés :

- 5 • PEHD 2250 MN 53 : Polyéthylène haute densité de MFi = 25 et de densité = 0,953 g/cm<sup>3</sup>
- PP 3060 MN 5 : Polypropylène copolymère à blocs propylène/éthylène, de densité = 0,902 g/cm<sup>3</sup> et de MFi = 6 (230° C / 2,16 kg)
- Initiateur utilisé : peroxyde de 2,5 diméthyl-2,5 (ditertiobutyl)hexane (LUPEROX 101) (DHBP)
- Monomère fonctionnel : anhydride maléique
- 10 • Radical nitroxyde stable : le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination TEMPO.

### **Exemple 1**

15 Cet exemple décrit le greffage de polypropylène par de l'anhydride maléique en présence de peroxyde. On utilise une extrudeuse bi-vis corotative de type WERNER 30 dans les conditions suivantes :

L'extrudeuse se décompose en 8 zones Z1 à Z8. Les températures dans les zones sont comprises entre 150 et 280° C.

L'anhydride maléique et le peroxyde dispersés sur poudre de polymère, et le PP 3050 MN 5 à greffer sont introduits par une trémie en zone Z1.

20 On introduit 1,5 % en poids d'anhydride maléique, et 17,2 millimole/kg de DHBP.

Les températures dans les zones Z3, Z4 et Z5 sont au moins suffisantes pour que 99,9 % de l'initiateur radicalaire réagisse avant la zone Z6. L'initiateur utilisé est le peroxyde de 2,5 diméthyl-2,5 (ditertiobutyl) hexane (LUPEROX 101) (DHBP).

25 Les résidus de l'initiateur radicalaire, le solvant et l'anhydride maléique non réagi sont dégazés sous vide en zone Z6.

Le débit d'extrusion en sortie de la zone Z8 varie suivant la vitesse de vis imposée entre 10 et 15 kg/h.

Le jonc est granulé après refroidissement.

Le produit est caractérisé par l'indice de fluidité (MFi sous 2.16 kg à 190° C exprimé en dg/mn) et la teneur en anhydride maléique (AM) greffée (exprimée en pourcents massiques).

30

### **Exemple 2**

Identique à l'exemple 1 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 3,2 millimole/kg.

Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

35

### **Exemple 3**

Identique à l'exemple 1 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 4,8 millimole/kg.

Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

40

### **Exemple 4**

Cet exemple décrit le greffage de polyéthylène haute densité par de l'anhydride maléique en présence de peroxyde. On utilise une extrudeuse bi-vis corotative de type WERNER 30 dans les conditions suivantes :

45 L'extrudeuse se décompose en 8 zones Z1 à Z8. Les températures dans les zones sont comprises entre 150 et 280° C.

L'anhydride maléique et le peroxyde dispersés sur poudre de polymère, et le PEHD 2250 MN 53 à greffer sont introduits par une trémie en zone Z1.

On introduit 2 % en poids d'anhydride maléique et 4,8 millimole/kg de DHBP.

50 Les températures dans les zones Z3, Z4 et Z5 sont au moins suffisantes pour que 99,9 % de l'initiateur radicalaire réagisse avant la zone Z6. L'initiateur utilisé est le peroxyde de 2,5 diméthyl-2,5 (ditertiobutyl) hexane (LUPEROX 101) (DHBP).

Les résidus de l'initiateur radicalaire, le solvant et l'anhydride maléique non réagi sont dégazés sous vide en zone Z6.

55

Le débit d'extrusion en sortie de la zone Z9 varie suivant la vitesse de vis imposée entre 10 et 15 kg/h.

Le jonc est granulé après refroidissement.

**Exemple 5**

Identique à l'exemple 4 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 0,38 millimole/kg.  
Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

5

**Exemple 6**

Identique à l'exemple 4 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 0,80 millimole/kg.  
Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

10

**Exemple 7**

Identique à l'exemple 4 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 1,6 millimole/kg.  
Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

15

**Exemple 8**

Identique à l'exemple 4 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 3,2 millimole/kg.  
Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

20

**Exemple 9**

Identique à l'exemple 4, mais la teneur en anhydride maléique introduite est égale à 4 % et celle en DHBP égale à 9,6 millimole/kg.

25

**Exemple 10**

Identique à l'exemple 9 mais on introduit en continu une quantité de TEMPO égale à 3,2 millimole/kg.  
Le TEMPO en solution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z1.

30

35

40

45

50

55



Tableau récapitulatif

|  | Exemple 1       | Exemple 2       | Exemple 3       | Exemple 4             | Exemple 5          | Exemple 6             | Exemple 7          | Exemple 8          | Exemple 9          | Exemple 10         |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Polymère                                 | PP<br>3060 MN 5 | PP<br>3060 MN 5 | PP<br>3060 MN 5 | PEHD<br>2250 MN<br>53 | PEHD<br>2250 MN 53 | PEHD<br>2250 MN<br>53 | PEHD<br>2250 MN 53 | PEHD<br>2250 MN 53 | PEHD<br>2250 MN 53 | PEHD<br>2250 MN 53 |
| anhydride<br>maléique (%)                | 1,5             | 1,5             | 1,5             | 2                     | 2                  | 2                     | 2                  | 2                  | 4                  | 4                  |
| DHBP<br>(mmole/kg)                       | 17,2            | 17,2            | 17,2            | 4,8                   | 4,8                | 4,8                   | 4,8                | 4,8                | 9,6                | 9,6                |
| TEMPO<br>(mmole/kg)                      | 0               | 3,2             | 4,8             | 0                     | 0,38               | 0,80                  | 1,6                | 3,2                | 0                  | 3,2                |
| MFI<br>*325g/190° C<br>** 2,16 kg/190° C | 57*             | 29*             | 12*             | 3**                   | 8,8**              | 12**                  | 14,4**             | 20**               | 0,37**             | 6,3**              |
| anhydride<br>maléique greffé<br>(%)      | 0,9             | 0,9             | 0,8             | 1,4                   | 1,3                | 1                     | 0,8                | 0,5                | 2,2                | 1,7                |

## Revendications

1. Procédé de préparation de polymères thermoplastiques greffés dans lequel on greffe au moins un polymère thermoplastique (A) par un monomère fonctionnel en présence d'une substance qui inhibe ou réduit la réticulation ou la dépolymérisation de (A).
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la substance qui inhibe ou réduit la réticulation ou la dépolymérisation de (A) est un radical introxyde stable comprenant le groupement = N-O•.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le polymère (A) est choisi parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutènes ou les polystyrènes, ces polymères étant des homo ou copolymères.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère fonctionnel est l'anhydride maléique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la quantité de radical introxyde stable est comprise entre 0,05 et 200 millimole par kg de polymère (A) et de préférence comprise entre 0,1 et 10.
6. Polypropylène greffé ayant un MFi compris entre 5 et 100 (mesuré à 190° C / 325 g) et contenant en poids 0,5 à 3 % de monomère fonctionnel.
7. Polyéthylène greffé ayant un MFi compris entre 0,1 et 100 (mesuré à 190° C / 2,16 kg) et contenant en poids 0,5 à 3 % de monomère fonctionnel.
8. Polymères greffés selon la revendication 6 ou 7 dans lesquels le monomère fonctionnel greffé est de l'anhydride maléique.
9. Mélanges de polymères comprenant les polymères des revendications 6 à 8 ou les polymères obtenus par le procédé des revendications 1 à 5.
10. Liants de coextrusion comprenant les polymères des revendications 6 à 8 ou les polymères obtenus par le procédé des revendications 1 à 5.
11. Structure multicouche comprenant au moins un liant de coextrusion de la revendication 10.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2332

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   |  |  |
|--|---|--|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée                              | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)                |
| D.X  | EP 0 726 289 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996<br>* page 3, ligne 10-17 *<br>* page 4, ligne 38 - page 5, ligne 22 *<br>--- | 1-5  | C08F255/00<br>C08F291/00<br>C08K5/00<br>C08K5/3435 |
| X  | DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991<br>* le document en entier *<br>---   | 1  |  |
| A  | EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996<br>* revendications 1,4 *<br>---   | 1  |  |
| A  | US 5 412 047 A (GEORGES MICHAEL K ET AL) 2 mai 1995<br>* colonne 20, ligne 8-24 *<br>-----                                | 1  |  |
|  |   |  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)          |
|  |   |  | C08F<br>C08K                                       |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |   |  |  |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE  |   | Date d'achèvement de la recherche<br>27 janvier 1998 | Examineur<br>Meulemans, R                          |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |  |  |

EP0 FORM 1503 03 82 (P04C02)



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

[Description of EP0837080](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The present invention relates to the polymeric ones grafted with controlled viscosity and particularly those grafted by functional monomers such as for example maleic anhydride. They are useful like compatibilisants in polymer mixtures or binders of coextrusion.

The invention relates to also these alloys and the multilayer ones including/understanding these binders of coextrusion.

The invention relates to also a process to prepare these polymeric grafted.

The radicalizing grafting of functional monomers on polyolefins is done either with the molten state, or in solution by using initiators the radical ones like peroxides, or with the solid state by irradiation. Under the action of the radical ones, secondary reactions occur at the same time as the reaction of grafting. They lead to an increase of the molecular weight if the polymeric one to graft is polyethylene, or to its reduction in the case where it is polypropylene. If the quantity of radical required with the reaction of grafting is substantial, the evolution of the molecular weight of polyolefin leads to a substantial modification of its viscosity to the molten state. These phenomena reduce the quantity of incorporable reactive functions on polyolefin by radicalizing grafting of functional monomers.

The applicant has exposed the interest of the use of radical free stable during the grafting of polyolefins by a functional monomer. It makes it possible to limit the reactions of fragmentation in the case of the polypropylene and the reactions of reticulation in the case of polyethylene. In the two cases, that led to an improvement of the bringing in work, for example by extrusion, of the grafted products.

For a same rate of grafting, the P (polypropylene) grafted in the presence of radical stable is more viscous, it thus has an improved behaviour with the molten state and its granulation is facilitated.

The polyethylene grafted in the presence of radical stable is less viscous. during its extrusion, the pressure in head of extrusion machine is decreased, its bringing in work is facilitated, same for high rates of grafting.

▲ top The former art US 5.344.888 described the grafting of the polypropylenes homo and copolymers by maleic anhydride in the presence of initiators peroxides and of one coagent being able to be for example diallyl the maleate, the succinate of diallyleou the cyanurate of triallyl. They are not radical free stable nor generators of such radical. The examples show that one can obtain polypropylene containing up to 2% in weight or more grafted maleic anhydride.

However, this process although it makes it possible to graft substantial quantities of maleic anhydride does not make it possible to avoid the degradation of viscosity.

Former art EP 726.289 described of the general information on the stabilization of polymeric by radical free stable for example pendent their grafting. The examples show the copolymer grafting dibloc styrene butadiene by the mercaptopropionic acid or the methacrylic acid.

The grafting in the absence of radical free stable leads to polymeric containing 2,8% of grafts but which is crosslinked compared to polymeric of departure while the grafting in the presence of radical free stable avoids the reticulation of polymeric starting but the rate of grafts drops to 2,4%.

This former art watch either the protection of polymeric styrenic or the LDCS by the radical stable ones (TEMPO) to avoid their depolymerization pendent their fusion, or grafting of acids on styrenic copolymers blocks. The quantities of TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-pyreridiniloxy) are of 10 millimoles per kg of polymeric on which one grafts (either 0,15%).



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

[Claims of EP0837080](#)[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Proceeded of preparation of polymeric thermoplastic grafted in which one grafts at least polymeric a thermoplastic (A) by a functional monomer in the presence of a substance which inhibits or reduced the reticulation or the depolymerization of (A).
2. Proceeded according to the claim 1 in which the substance which inhibits or reduced the reticulation or the depolymerization of (A) is a radical stable introxyde including/understanding the grouping = NO< □>.
3. Proceeded according to the claim 1 or 2 in which the polymeric (A) is selected among polyethylenes, polypropylenes, the polybutylenes or polystyrenes, these polymeric being homo or copolymers.
4. Proceeded according to any of the preceding claims in which the functional monomer is the maleic anhydride.
5. Procédé according to any of the preceding claims in which the quantity of radical stable introxyde lies between 0,05 and 200 millimole per kg of polymeric (A) and preferably ranging between 0,1 and 10.
6. Grafted polypropylene having MFi ranging between 5 and 100 (measured to 190 DEGREE C/325 G) and containing in weight 0,5 to 3% of functional monomer.
7. Grafted polyethylene having MFi ranging between 0,1 and 100 (measured to 190 DEGREE C/2,16 kg) and containing in weight 0,5 to 3% of functional monomer.
8. Polymeric grafted according to the claim 6 or 7 in which the grafted functional monomer is maleic anhydride.
9. Polymer mixtures including/understanding polymeric claims 6 to 8 or the polymeric ones obtained by the process of claims 1 to 5.
10. Binders of coextrusion including/understanding polymeric claims 6 to 8 or the polymeric ones obtained by the process of claims 1 to 5.
11. Multilayer structure including/understanding at least a binder of coextrusion of claim 10.

▲ top